PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-076050

(43)Date of publication of application: 14.03.2003

(51)Int.CI.

G03G 5/14 G03G 15/02

(21)Application number: 2002-181366

(71)Applicant:

CANON INC

(22)Date of filing:

21.06.2002

(72)Inventor:

MORIKAWA YOSUKE

YOSHIMURA KIMIHIRO **NAKADA KOICHI** TANAKA DAISUKE

(30)Priority

Priority number: 2001188619

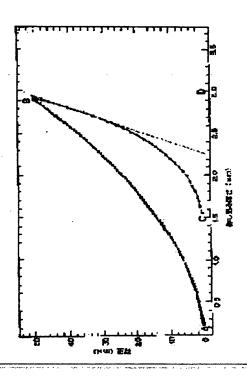
Priority date: 21.06.2001

Priority country: JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE AND PROCESS CARTRIDGE

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic device and a process cartridge capable of stably keeping high image quality without causing a fogging inherent to an injection electrifying system even after endurable service to repetitive use under a high humidity environment.

SOLUTION: This electrophotographic device is equipped with a conductive particle carrier having conductivity and elasticity on its surface and an electrifying means having the conductive particles carried on the carrier, having 10 nm to 10 μm particle size and arranged in contact with an electrophotographic sensitive body. The electrophotographic sensitive body is characterized in that it has a photoreceptive layer and a charge injection layer as a surface layer on a supporting body and the film thickness d (μm) of the charge injection layer, the elastic deformation rate We (OCL) (%) of the charge injection layer and the elastic deformation rate We (CTL) (%) of the photoreceptive layer satisfy a following condition (1). The electrophotographic device having such characteristic and the process cartridge for the electrophotographic device are provided. -0.71 × d+We $(CTL) \le We (OCL) \le 0.03 \times d3 - 0.89 \times d2 + 8.43 \times d + We (CTL)...(1)$



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-76050 (P2003-76050A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51) Int.Cl.7		談別記号	FΙ		7	·マコード(参考)
G03G	5/14	102	G 0 3 G	5/14	102Z	2H068
					102B	2H2O0
	15/02	101		15/02	101	

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 19 頁)

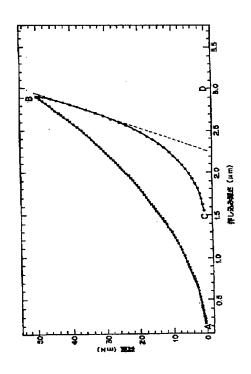
(21)出願番号	特順2002-181366(P2002-181366)	(71)出顧人	000001007		
			キヤノン株式会社		
(22)出顧日	平成14年6月21日(2002.6.21)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
		(72)発明者	森川 陽介		
(31)優先権主張番号	特願2001-188619 (P2001-188619)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ		
(32)優先日	平成13年6月21日(2001.6.21)		ン株式会社内		
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 ▲吉▼村 公博			
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ		
			ン株式会社内		
		(74)代理人	100090538		
			弁理士 西山 恵三 (外1名)		
			最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 電子写真装置及びプロセスカートリッジ

(57)【要約】

【課題】 高湿の環境下における繰り返し使用の耐久後 も、注入帯電システム特有のカブリもなく、高品位の画 質を安定に保つことのできる電子写真装置及びプロセス カートリッジを提供する。

【解決手段】 表面に導電性と弾性を有する導電性粒子 担持体及び該担持体上に担持される、粒径が10nm~ 10μmであり、電子写真感光体に接触配置される導電 性粒子を有する該帯電手段を具備する電子写真装置にお いて、該電子写真感光体が、支持体上に感光層及び表面 層としての電荷注入層を有し、該電荷注入層の膜厚は (μm)、該電荷注入層の弾性変形率We (OCL) (%)及び該感光層の弾性変形率We(CTL)(%) が下記式(1)を満足することを特徴とする電子写真装 置及び該電子写真装置用のプロセスカートリッジ。 $-0.71 \times d + We (CTL) \leq We (OCL) \leq$ 0. $0.3 \times d^3 - 0.89 \times d^2 + 8.43 \times d + We$ (CTL) (1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真感光体、及び表面に導電性と弾 性を有する導電性粒子担持体及び該担持体上に担持され る、粒径が10 nm~10 μmであり、該電子写真感光 体に接触配置される導電性粒子を有する該帯電手段を具 備し、該電子写真感光体に電荷を直接注入することによ って該電子写真感光体を帯電する電子写真装置におい * *****て、

該電子写真感光体が、支持体上に感光層及び表面層とし ての電荷注入層を有し、該電荷注入層の膜厚d (μ m) 該電荷注入層の弾性変形率We(OCL)(%) 及び該感光層の弾性変形率We(CTL)(%)が下記 式(1)を満足することを特徴とする電子写真装置。

 $-0.71 \times d + We (CTL) \leq We (OCL) \leq$

0. $0.3 \times d^3 - 0.89 \times d^2 + 8.43 \times d + We (CTL)$ (1)

d (μm)、We (OCL) (%) 及び 10% l 記載の電子写真装置。 【請求項2】 We(CTL)(%)が下記式(2)を満足する請求項※

 $-0.71 \times d + We (CTL) \leq We (OCL) \leq$

 $-0.247 \times d^{2} + 4.19 \times d + We (CTL)$ (2)

【請求項3】 電荷注入層が硬化性樹脂を含有する請求 項1または2記載の電子写真装置。

【請求項4】 硬化性樹脂がレゾール型フェノール樹脂 である請求項3記載の電子写真装置。

【請求項5】 レゾール型フェノール樹脂がアミン化合 物を用いて合成された樹脂である請求項4記載の電子写 真装置。

【請求項6】 電荷注入層が導電性粒子を含有する請求 項1~5のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項7】 電荷注入層が潤滑性粒子を含有する請求 項6記載の電子写真装置。

【請求項8】 電荷注入層が1 μm~7 μmの膜厚を有 する請求項1~7のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項9】 導電性粒子が10¹⁰Ω·cm以下の抵抗 を有する請求項1~8のいずれかに記載の電子写真装 置。

【請求項10】 導電性粒子の導電性粒子担持体の被覆 30 率が0.2~1.0である請求項1~9のいずれかに記 載の電子写真装置。

【請求項11】 導電性粒子担持体が電子写真感光体と の接触部分で逆方向に回転する請求項1~10のいずれ かに記載の電子写真装置。

【請求項12】 導電性粒子担持体が10'~10'Ωの★

 $-0.71 \times d + We (CTL) \leq We (OCL) \leq$

0. $0.3 \times d^3 - 0.89 \times d^2 + 8.43 \times d + We (CTL)$ (1)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真装置及び プロセスカートリッジに関し、詳しくは、電子写真感光 体に接触する帯電部材から電荷を電子写真感光体表面に 直接注入する帯電が支配的である帯電方式を用いる電子 写真装置及びプロセスカートリッジに関する。

[0002]

【従来の技術】電子写真方法においては、例えば、セレ ン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン 及び有機光導電体等を用いた電子写真感光体に、帯電、 露光、現像、転写及び定着等の基本的なプロセスを行う 50 応)が起こり、劣化し易い傾向にある。従って、コロナ

★抵抗を有する請求項1~11のいずれかに記載の電子写 真装置。

【請求項13】 導電性粒子担持体がアスカーC硬度で 25度~50度の硬度を有する請求項1~12のいずれ かに記載の電子写真装置。

【請求項14】 導電性粒子担持体が弾性発泡体を含有 20 する表面層を有する請求項1~13のいずれかに記載の 電子写真装置。

【請求項15】 電子写真感光体及び帯電手段を一体に 支持し、電子写真装置に着脱自在なプロセスカートリッ ジであって、

該帯電手段が、表面に導電性と弾性を有する導電性粒子 担持体及び該担持体上に担持される、粒径が10nm~ 10μmであり、該電子写真感光体に接触配置される導 電性粒子を有し、該電子写真感光体に電荷を直接注入す ることによって該電子写真感光体を帯電するプロセスカ ートリッジにおいて、

該電子写真感光体が、支持体上に感光層及び表面層とし ての電荷注入層を有し、該電荷注入層の膜厚 d (μ m)、該電荷注入層の弾性変形率We(OCL)(%) 及び該感光層の弾性変形率We(CTL)(%)が下記 式(1)を満足することを特徴とするプロセスカートリ ッジ。

が、その帯電プロセスには、従来より、殆どが金属ワイ 40 ヤーに高電圧 (DC5~8kV) を印加することによっ て発生するコロナを利用している。しかしながら、この 方法では、オゾンやNOx等のコロナ生成物が電子写真 感光体を変質させ、画像ボケや劣化を進行させたり、ワ イヤーの汚れが画像品質に影響し、画像白抜けや黒スジ を生じる等の問題があった。

【0003】特に、感光層が有機光導電体を主体として 構成される電子写真感光体は、他のセレン感光体やアモ ルファスシリコン感光体に比べて、化学的安定性が低 く、コロナ生成物に晒されると、化学反応(主に酸化反

帯電下で、繰り返し使用した場合には、前述の劣化によ る画像ボケや感度の低下、残留電位増加によるコピー濃 度薄が起とり、耐印刷(耐複写)寿命が短くなる傾向に

[0004]また、コロナ帯電では、電子写真感光体に 向かう電流が、その5~30%にすぎず、ほとんどがシ ールド板に流れてしまうため、帯電手段としては電力的 にも効率の悪いものであった。

【0005】そとで、とのような問題点を補うために、 例えば、特開昭57-178267号公報、特開昭56 10 という問題もあった。 -104351号公報、特開昭58-40566号公 報、特開昭58-139156号公報及び特開昭58-150975号公報等に提案されているように、コロナ 放電器を利用しないで、帯電させる方法が研究されてい る。これを具体的に述べれば、外部より1~2kV程度 の直流電圧を印加した導電性弾性ローラー等の帯電部材 を、電子写真感光体表面に接触させることにより、電子 写真感光体表面を所定の電位に帯電させる方式である。

【0006】しかしながら、この方式は、コロナ帯電方 式に比べて、帯電の不均一性及び電子写真感光体の絶縁 破壊の発生といった点で不利である。例えば、被帯電面 の移動方向に対して、直角の方向に、長さ2~200m m、幅0. 5mm以下程度のスジ状の帯電ムラを生じて しまい、正現像方式の場合には白スジ(ベタ黒またはハ ーフトーン画像に白いスジが現れる現象)、反転現像方 式の場合には黒スジといった画像欠陥となる。

【0007】とのような問題点を解決して、帯電の均一 性を向上させるために、直流電圧に交流電圧を重畳し て、帯電部材に印加する方法が提案されている(特開昭 63-149668号公報参照)。この帯電方法は、直 30 流電圧 (Vdc) の交流電圧 (Vac) を重畳すること によって得た脈流電圧を印加することによって、均一な 帯電を行うものである。

【0008】との場合、帯電の均一性を保持して、正現 像方式における白ポチ、反転現像方式における黒ポチ、 カブリといった画像欠陥を防ぐためには、重畳する交流 電圧のピーク間電位差(Vpp)が、パッシェンの法則 に従う放電開始電圧Vthの2倍以上であることが必要 である。

【0009】しかしながら、画像欠陥を防ぐために、重 40 畳する交流電圧を上げていくと、脈流電圧の最大印加電 圧も増加するので、電子写真感光体内部のわずかな欠陥 部位において、放電により絶縁破壊が起き易くなってし まう。特に、電子写真感光体が絶縁耐圧の低い有機光導 電体の場合には、この絶縁破壊が著しい。絶縁破壊が生米

|Vth/2| < |Vdc| - |Vd| < Vth

注入帯電が支配的な帯電は下記式(3)で示すととがで

 $|Vdc|-|Vd| \leq |Vth/2|$ (3)

* じると、正現像方式においては、接触部分の長手方向に 沿って画像が白ヌケし、反転現像方式においては、黒ス ジが発生してしまう。

[0010]また、あくまでも微少空隙における放電を 利用しているため、NOxやオゾン等による表面層の劣 化や低抵抗物の付着等の影響による画像ボケ等の問題が 発生する。更に、帯電部材が電子写真感光体に接触して おり、かつ、コロナ帯電に比較して電界強度が非常に高 くなるため、電子写真感光体が削れ易く、耐久性が劣る

[0011] これらの問題点を解決するために、放電を ほとんど伴わず、電荷を電子写真感光体に直接注入する ことによって、帯電を行うプロセスが検討されている。 [00]2]との電荷を電子写真感光体に直接注入する 帯電(以下、注入帯電ともいう)が支配的な場合と、放 電が支配的な帯電(以下、放電帯電ともいう)の場合と では、そのメカニズムに大きな違いがある。

[0013]放電帯電の場合は、図1に示すように、帯 電部材への印加電圧が放電開始電圧以上で初めて放電が 開始され、その後、印加電圧が放電開始電圧を超えた分 が電子写真感光体の表面電位となる。つまり、DC電圧 のみでの放電を利用した帯電の場合は、印加電圧Vdc と電子写真感光の体表面電位Vdの関係は下記式(6) のようになる。なお、図1中、横軸(V)は電源からの 印加電圧Vdc(V)である。また、Vdの暗滅衰分は 考慮していない。

|Vd| = |Vdc| - |Vth|{式中、V t h (放電開始電圧) = (7737.7× D) 1/1+312+6. 2×DD=L (感光層の膜厚μ m)/K(感光層の比誘電率)}

【0014】一方、注入帯電の場合は、図1に示すよう に、帯電部材の印加電圧と電子写真感光体の表面電位が はぼ同じで、放電の場合の放電開始電圧のような閾値を 持たないのが特徴である。つまり、少なくとも下記式 (7)が成り立つ時は、注入帯電が起こっている可能性 がある。

| V d c | - | V d | < | V t h | (7)しかしながら、この条件だけでは、摩擦帯電で電子写真 感光体の表面電位Vdがより高くなった場合をも包含し てしまっている。また、式(6)が放電を利用した帯電 とすると、式(7)での(Vdc-Vd)の値が、Vt hに近いところでは、注入帯電が起こっているかもしれ ないが、放電が支配的であると考えられる。

【0015】そとで、放電が支配的な帯電を下記式 (8) とすると

(8)

電圧Vdcに加えて交<u>流</u>電圧Vac(V)を印加する場 合を図2を参照しながら考えてみる。 との帯電は、一般 的にはAC/DC重畳系といわれている。交流電圧V a 【0016】また、帯電部材から電子写真感光体に直流 50 cのピーク間電圧をVpp(V)とした時、放電帯電の

(11)

場合は、帯電を安定させるために、下記式(9)を満足 するようにVppを設定すると、電子写真感光体の表面 電位は、下記式(10)で示される。

 $|Vpp| \ge 2 \times |Vth|$

(9)

|Vd| = |Vdc|

(10)

つまり、AC/DC放電帯電時には、帯電性を安定させ*

 $|Vpp| < 2 \times |Vth|$

|Vd| = |Vpp/2| + |Vdc| - |Vth|

つまり、印加電圧のDC分Vdc(V)と放電開始電圧 圧Vpp(V)を徐々に下げていくと、電子写真感光体 の表面電位Vd(V)は、それにつれて下がっていき、※

 $|Vd| \leq |Vpp/2| + |Vdc| - |Vth|$

【0018】一方、注入帯電が支配的な帯電におけるA C/DC重畳系では、AC分はあくまで補助的な意味合 いが強く、通常はVppをあまり強くしない。つまり、 式(11)が成り立つくらいのVppを与えている。と とで、注入帯電が放電帯電と大きく異なる点は、注入帯★

|Vd| > |Vpp/2| + |Vdc| - |Vth|

放電帯電では、帯電部材への印加電圧がDCのみであっ ても、AC/DC重畳系であっても、全く異なる帯電方 式であることがわかる。

【0020】注入帯電が支配的な帯電においては、電荷 が電子写真感光体に直接注入されるため、放電を伴わな い、または、放電を伴っても僅かであるので、放電に伴 うNOxやオゾンによる劣化がほとんどなく、また、電 子写真感光体に与える電気的なダメージも少なく、理想 的な帯電であるといえる。

[0021]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の 注入帯電を良好に行うためには、帯電部材が電子写真感 光体に対して速度差を持っていて、かつ、帯電部材と電 子写真感光体との接触面に比較的高硬度の帯電粒子を担 持する必要がある。そのため、このプロセスでは特に電 子写真感光体表面に大きな負荷がかかり、傷が付き易 い。また、高湿下における耐久によるカブリというこの 帯電方式特有の問題が生じ易かった。

 $-0.71 \times d + We (CTL) \leq We (OCL) \leq$

0. $0.3 \times d^3 - 0.89 \times d^2 + 8.43 \times d + We (CTL)$ (1)

【0024】また、本発明は、電子写真感光体及び帯電 手段を一体に支持し、電子写真装置に着脱自在なプロセ スカートリッジであって、該帯電手段が、表面に導電性 と弾性を有する導電性粒子担持体及び該担持体上に担持 される、粒径が10nm~10μmであり、該電子写真 感光体に接触配置される導電性粒子を有し、該電子写真 感光体に電荷を直接注入することによって該電子写真感◆ 材への印加電圧を設定している。 【0017】しかしながら、Vppが下記式(11)の

* るために、式(9)の条件を満足するように一次帯電部

ような条件の時は、電子写真感光体の表面電位は、下記 式(12)のような値となる。

※Vppが0となると、DC帯電と同様になり、式(6) Vth(V)が一定だとすると、交流電圧のピーク間電 10 と同じとなる。また、式(12)は、電子写真感光体の 暗滅衰等も考慮すると、下記式(13)と書いた方がよ り正確である。

(12)

★電が支配的な帯電においては、やはり、電子写真感光体 の表面電位は帯電部材の印加電圧のDC分とほぼ同じに なる点である。つまり、注入帯電が支配的な帯電におい ては、式(3)が成り立つ。更に、式(13)ではな く、下記式(14)が成り立つ。

(14)

【0019】以上のように、注入帯電が支配的な帯電と 20☆【0022】本発明の目的は、帯電起因の傷に対して優 れた耐久性を有し、高湿の環境下における繰り返し使用 の耐久後も、上記帯電システム特有のカブリもなく、高 品位の画質を安定に保つことのできる電子写真装置及び プロセスカートリッジを提供することにある。

[0023]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、電子写 真感光体、及び表面に導電性と弾性を有する導電性粒子 担持体及び該担持体上に担持される、粒径が10nm~ 10μmであり、該電子写真感光体に接触配置される導 30 電性粒子を有する該帯電手段を具備し、該電子写真感光 体に電荷を直接注入することによって該電子写真感光体 を帯電する電子写真装置において、該電子写真感光体 が、支持体上に感光層及び表面層としての電荷注入層を 有し、該電荷注入層の膜厚d(μm)、該電荷注入層の 弾性変形率We(OCL)(%)及び該感光層の弾性変 形率We(CTL)(%)が下記式(1)を満足すると とを特徴とする電子写真装置である。

◆光体を帯電するプロセスカートリッジにおいて、該電子 写真感光体が、支持体上に感光層及び表面層としての電 荷注入層を有し、該電荷注入層の膜厚d(μm)、該電 荷注入層の弾性変形率We(OCL)(%)及び該感光 層の弾性変形率We(CTL)(%)が下記式(1)を 満足することを特徴とするプロセスカートリッジであ る。

 $-0.71 \times d + We (CTL) \leq We (OCL) \leq$

0. $0.3 \times d^3 - 0.89 \times d^2 + 8.43 \times d + We (CTL)$ (1)

[0025]

50 【発明の実施の形態】本発明においては、d (μm)、

(13)

We (OCL) (%) 及びWe (CTL) (%) が、下* *記式(2)を満足することが更に好ましい。

 $-0.71 \times d + We (CTL) \leq We (OCL) \leq$

 $-0.247 \times d^2 + 4.19 \times d + We (CTL)$ (2)

【0026】本発明における弾性変形率We%は、フィ ッシャー (株) 社製硬度計 (H100VP-HCU) を 用いて測定した。以後、これをフィッシャー硬度計と呼 ぶ。測定環境は、全て23℃/55%RHの環境下で行 った。

【0027】フィッシャー硬度計は、従来のマイクロビ ッカース法のように、圧子を試料表面に押し込み、除荷 10 後の残留くぼみを顕微鏡で測定し、硬さを求める方法で はなく、圧子に連続的に荷重をかけ、荷重下での押し込 み深さを直読し、連続的硬さを求める方法である。

【0028】弾性変形率の測定は、次のようにして行わ れる。すなわち、四角錐で先端の対面角136°のダイ※

 $We\% = \{We/(We+Wr)\} \times 100$

【0029】一般に、弾性とは外力によってひずみ(変 形)を受けた物体がそのひずみを元に戻そうとする性質 であり、その物体が弾性限界を超すか、またはその他の 影響で外力を取り去った後もひずみの一部として残るの が塑性変形分である。つまり、弾性変形率We%の値が 大きいほど弾性変形分が大きく、We%の値が小さいほ ど塑性変形分が大きいことを意味する。

【0030】本発明においては、感光層上に電荷注入層 を形成している電子写真感光体に対して、電荷注入層上 からフィッシャー硬度計を用いて測定した電荷注入層の 弾性変形率₩ e (O C L) (%)及び電荷注入層を剥離 した後に感光層上から測定した感光層の弾性変形率We (CTL) (%) に基づいて、それらの関係を求めてい る。電荷注入層及び感光層の弾性変形率は、図4に示す ように下地である感光層の弾性変形率We(CTL)

(%) (電荷注入層膜厚0の位置)を通り、電荷注入層 膜厚に依存する曲線がひける関係となった。

【0031】式(1) に示す左辺 {-0.71×d+₩ e(CTL)}は、実施例の結果から得られた近似式で あるが、電荷注入層の膜厚が1~8μmまでほぼ直線で 近似できたため、膜厚に対して一次式となっている。電 荷注入層の弾性変形率がこの左辺以上の時は問題が生じ ず、小さい時は電荷注入層が感光層よりもかなり脆い膜 であることより、キズが付き易くなる。

【0032】また、右辺 {0.03×d³-0.89× d'+8. 43×d+We (CTL)) も、実施例の結 果から得られた近似式であるが、電荷注入層の弾性変形 率₩ e (OCL) (%) がこれを超えるまでは問題が生 じず、これを超えると、高湿下における耐久によりカブ リが生じる。これは、電荷注入層の弾性変形分が大きく なり過ぎると、紙粉やトナーの外添材等の高抵抗微粒子 が電荷注入層に埋め込まれ易くなり、埋め込まれた場所 には電荷を注入することができないため、電位が下が

※ヤモンド圧子で荷重をかけ、膜に1µmまで押し込み、 その後、荷重を減少させて荷重が0になるまでの押し込 み深さと荷重を測定する。図3は、膜厚30μmの塗膜 に対して、上記硬度計を用いて約3μm押し込み深さで 測定した場合の例であるが、図中、荷重と押し込み深さ の関係は、A→B→Cである。との時の弾性変形の仕事 量We(nJ)は、図3中のC-B-D-Cで囲まれる 面積で表され、塑性変形の仕事量Wr(nJ)は、図3 中のA-B-C-Aで囲まれる面積で表され、本発明に おける弾性変形率We%は、下記式(15)で表され

(15)

象は、本発明のような、弾性を有する担持体と電子写真 感光体との間に導電性粒子が存在する場合、かかる導電 性粒子によって電子写真感光体の表面を粗面化するため に、特に顕著に生じる。また、導電性粒子担持体が電子 写真感光体との接触部分で逆方向に回転する場合も、電 子写真感光体の表面が粗面化され易いので、この現象は 特に顕著に生じる。また、この現象が、高湿下において 特に顕著になる原因としては、紙粉やトナーの外添材の 高湿下における水分の吸着も影響していると考えられる が、その本当の理由はまだ解明されていない。

【0033】更に、式(2)の右辺(-0.247×d ²+4. 19×d+We(CTL)}以下の場合は、上 記カブリが全く生じず、非常に良好な画像が安定に得ら 30 わた。

【0034】本発明においては、電荷注入層が、導電性 粒子及び潤滑性粒子を含有することが好ましい。

【0035】電荷注入層に用いられる導電性粒子として は、金属、金属酸化物及びカーボンブラック等が挙げら れる。金属としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロ ム、ニッケル、銀及びステンレス等、またはこれらの金 属をプラスチックの粒子の表面に蒸着したもの等が挙げ られる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、 酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビス 40 マス、スズをドープした酸化インジウム、アンチモンや タンタルをドープした酸化スズ及びアンチモンをドープ した酸化ジルコニウム等が挙げられる。これらは、単独 で用いることも2種以上を組み合わせて用いることもで きる。2種以上を組み合わせて用いる場合は、単に混合 しても、固溶体や融着の形にしてもよい。

【0036】電荷注入層に用いられる導電性粒子の体積 平均粒径は、電荷注入層の透明性の点で0.3μm以下 が好ましく、特には0.1μm以下が好ましい。

[0037]また、本発明においては、上述した導電性 り、カブリが生じるのではないかと考えられる。この現 50 粒子の中でも透明性の点で金属酸化物を用いることが特

に好ましい。

【0038】電荷注入層に用いられる潤滑性粒子としては、フッ素原子含有樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、シリカ粒子及びアルミナ粒子等であるが、本発明においては、フッ素原子含有樹脂粒子が特に好ましい。本発明に用いられるフッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体の中から1種あるいは2種以上を適宜選択するのが好ましいが、特に、四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂粒子の分子量や粒子の粒径は適宜選択することができ、特に制限されるものではない。

【0039】また、シリカ粒子やアルミナ粒子等の無機粒子単独では潤滑性粒子としては働かないかもしれないが、これらを分散、添加することにより、電荷注入層の表面の面粗さが大きくなり、感光体表面に接するものに対して、接触点が少なくなり、結果的に電荷注入層の潤滑性が増す。本発明に用いられる潤滑性粒子とは、このような潤滑性を付与する粒子も含めたものである。

【0040】フッ素原子含有樹脂を電荷注入層用溶液中

10

で粒子を凝集させないためには、フッ素原子含有化合物を添加するとよい。また、導電性粒子を含有する場合は、フッ素原子含有化合物を導電性粒子の分散時に添加したり、導電性粒子の表面をフッ素原子含有化合物で表面処理するとよい。フッ素原子含有化合物を添加または導電性粒子に表面処理を行うことにより、フッ素原子含有化合物のない場合に比べて、樹脂溶液中での導電性粒子とフッ素原子含有樹脂粒子の分散性及び分散安定性が格段に向上する。また、フッ素原子含有化合物を添加しり、導電性粒子を分散した液、または表面処理を施した導電性粒子を分散した液、または表面処理を施した導電性粒子を分散した液に、フッ素原子含有樹脂粒子を分散することによって分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも非常に安定した分散性のよい塗工液が得られる。

【0041】本発明におけるフッ素原子含有化合物としては、含フッ素シランカップリング剤、フッ素変性シリコーンオイル及びフッ素系界面活性剤等が挙げられる。表1~表3に好ましい化合物例を挙げるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

20 [0042]

【表1】

含フッ素シランカップリング剤の具体例

(7)

CF3CH2CH2SI(OCH3)3

C4F9CH2CH2Si(OCH3)3

C₆F₁₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃

C₈F₁₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃

C8F17CH2CH2SI(OCH2CH2OCH3)3

C10F21SI(OCH3)3

C₆F₁₃CONHSi(OCH₃)₃

C8F17CONHSi(OCH3)3

C7F15CONHCH2CH2CH2SI(OCH3)3

 $C_7F_{15}CONHCH_2CH_2CH_2SKOC_2H_8)_3$

 $C_7F_{15}COOCH_2CH_2CH_2SI(OCH_3)_3$

C7F15COSCH2CH2CH2Si(OCH3)3

 $C_7F_{15}SO_2NHCH_2CH_2CH_2SI(OC_2H_6)_3$

 $\mathsf{C_8F_{17}SO_2NCH_2CH_2CH_2SI(OCH_3)_3}$ CH2CH2CH3

C₈F₁₇CH₂CH₂SCH₂CH₂Si(OCH₃)₃

C₁₀F₂₁CH₂CH₂SCH₂CH₂SI(OCH₃)₃

 $C_7\mathsf{F}_{15}\mathsf{CONHCH}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{NCH}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{SI}(\mathsf{OCH}_3)_3$ COC₇F₁₅

C7F15SO2NHCH2CH2NCH2CH2CH2SI(OCH3)3 SO₂C₈F₁₇

[0043]

* *【表2】

フッ素変性シリコーンオイルの具体例

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{FI} \\ \text{CH}_3 - \text{SI-O} & \text{SI-O} & \text{SI-O} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{M} & \text{CH}_3 \end{array}$$

R: -CH₂CH₂CF₃ m 及び n: 正の整数

[0044] 【表3】

(8)

フッ素系界面活性剤の具体例

X-SO2NRCH2COOH

X-SO₂NRCH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH

(n=5,10,15)

X-SO₂N(CH₂CH₂CH₂OH)₂

 $X-RO(CH_2CH_2O)_n$ (n=5,10,15)

 $X-(RO)_n$ (n=5,10,15)

 $X-(RO)_nR$ (n=5,10,15)

X-SO₂NRCH₂CHCH₂

X-COOH,

X-CH2CH2COOH

X-ORCOOH

X-ORCH2COOH,

X-SO₂H

X-ORSO₃H,

X-CH₂CH₂COOH

X-CH₂OCH₂CHCH₂

X-CH2CH2OCH2CHCH2

X-CO₂CH₂CHCH₂

R:アルキル基、アリール基、アラルキル基 X:-CF₃、-C₄F₉、-C₈F₁₇等のフッ化カーボン基

【0045】導電性粒子の表面処理方法としては、導電 性粒子と表面処理剤とを適当な溶剤中で混合、分散し、 表面処理剤を導電性粒子表面に付着させる方法等が挙げ られる。分散手段としては、ボールミルやサンドミル等 の通常の分散手段を用いることができる。そして、得ら れた分散溶液から溶剤を除去し、導電性粒子表面に固着 させればよい。また、必要に応じて、との後に更に熱処 40 理を行ってもよい。また、処理液中には反応促進のため の触媒を添加することもできる。更に、必要に応じて表 面処理後の導電性粒子に更に粉砕処理を施すことができ る。

【0046】導電性粒子に対するフッ素原子含有化合物 の割合は、粒子の粒径にも影響を受けるが、表面処理済 みの導電性粒子全質量に対し1~65質量%であること が好ましく、特には1~50質量%であることが好まし 41

加した後に導電性粒子を分散する、またはフッ素原子含 有化合物によって表面処理された導電性粒子を用いると とにより、フッ素原子含有樹脂粒子の分散が安定し、滑 り性や離型性に優れた電荷注入層を形成することができ る。しかしながら、最近の高耐久化が進み、更なる高硬 度、高耐刷性及び高安定性が求められるようになってき た。

【0048】本発明において用いる電荷注入層用の結着 樹脂としては、硬化型の樹脂が好ましく、特には、アク 10 リル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂及びシロキ サン樹脂であることが好ましい。中でも、電荷注入層の 抵抗の環境変動が小さい点からフェノール樹脂を用いる ととが好ましい。更に、表面硬度が硬く、耐磨耗性に優 れ、微粒子の分散性、分散後の安定性にも優れるという 点から硬化性フェノール樹脂、特には、熱硬化性レゾー ル型フェノール樹脂を用いることが好ましい。

【0049】通常、レゾール型フェノール樹脂は、フェ ノール類化合物とアルデヒド類化合物をアルカリ触媒下 で製造される。用いられる主たるフェノール類として 20 は、フェノール、クレゾール、キシレノール、パラアル

キルフェノール、パラフェニルフェノール、レゾルシン 及びビスフェノール等が挙げられるが、これらに限定さ れるものではない。また、アルデヒド類としては、ホル ムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール及 びアセトアルデヒド等が挙げられるが、これらに限定さ れるものではない。

【0050】とれらのフェノール類とアルデヒド類とを アルカリ触媒下で反応させ、モノメチロールフェノール 類、ジメチロールフェノール類、トリメチロールフェノ 30 ール類のモノマー、及びそれらの混合物、またはそれら をオリゴマー化したもの、及びモノマーとオリゴマーの 混合物を作製する。とのうち、分子の構造単位の繰り返 しが2~20程度の比較的大きな分子がオリゴマー、一 つのものがモノマーである。

【0051】用いられるアルカリ触媒としては、金属系 アルカリ化合物、アンモニア及びアミン化合物が挙げら れ、金属系アルカリ化合物としては、NaOH、KOH 及びCa(OH),等のアルカリ金属及びアルカリ土類金 属の水酸化物等が、アミン化合物としては、ヘキサメチ レンテトラミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン 及びトリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに 限定されるものではない。本発明においては、高湿の環 境下での抵抗の変動を考慮するとアンモニア及びアミン 化合物を用いることが好ましく、更に、溶液の安定性を 考慮するとアミン化合物を用いることがより好ましい。 【0052】本発明における電荷注入層が熱硬化性の樹 脂を含有する場合は、電荷注入層を感光層上に塗布した 後に、通常、熱風乾燥炉等で硬化させる。この時の、硬 化温度は、100℃~300℃であることが好ましく、 【0047】以上のように、フッ素原子含有化合物を添 50 特には120℃~200℃であることが好ましい。

【0053】なお、本発明において「樹脂が硬化してい る」とは、樹脂が、メタノールやエタノール等のアルコ ール溶剤に溶解しない状態のことをいう。

[0054]また、電荷注入層の膜厚は0.5 μm~1 $0 \mu m$ であることが好ましく、特には $1 \mu m \sim 7 \mu m$ で あることが好ましい。

【0055】本発明においては、電荷注入層中に、酸化 防止剤等の添加物を加えてもよい。

【0056】本発明が規定する電荷注入層の物性は、電 荷注入層に用いられる材料の種類、用いる材料の混合 比、含有する粒子の粒径や分散状態、硬化前の溶液の固 形分濃度、硬化条件、膜厚、更には感光層の構成等様々 な要因に影響を受けるが、本発明においては、上記物性 を満足することが重要なのであって、その達成手段は特 に限定されない。一般的には、例えば、硬化温度が高 い、硬化時間が長い、溶液の固形分濃度が大きい、固形 分中の樹脂の割合が小さい、溶剤の沸点が低い、と弾性 変形率の値は大きくなる傾向にある。

【0057】次に、感光層について説明する。

【0058】本発明の感光体は積層構造を有する。図5 (a) の電子写真感光体は、導電性支持体54の上に電 荷発生層53、電荷輸送層52が順に設けており、更に 最表面に電荷注入層51を設けている。

【0059】また、図5の(b)及び(c)のように、 導電性支持体と電荷発生層の間に、下引き層55、更に は干渉縞防止等を目的とする導電層56を設けてもよ

【0060】導電性支持体54としては、支持体自身が 導電性を持つもの、例えば、アルミニウム、アルミニウ ム合金またはステンレス等を用いることができ、その他 30 セトン及びメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチ にアルミニウム、アルミニウム合金または酸化インジウ ムー酸化スズ合金等を真空蒸着によって被膜形成された 層を有する前記導電性支持体やプラスチック、導電性微 粒子 (例えば、カーボンブラック、酸化スズ、酸化チタ ン及び銀粒子等)を適当な結着樹脂と共にプラスチック や紙に含浸した支持体、導電性バインダーを有するプラ スチック等を用いることができる。

【0061】また、導電性支持体と感光層の間には、バ リアー機能と接着機能を持つ下引き層を設けることがで きる。下引き層は、感光層の接着性改良、塗工性改良、 支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷 注入性改良、感光層の電気的破壊に対する保護等のため に形成される。

【0062】下引き層には、カゼイン、ポリビニルアル コール、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポ リマー、ポリアミド、変性ポリアミド、ポリウレタン、 ゼラチンまたは酸化アルミニウム等によって形成でき る。下引き層の膜厚は、5μm以下が好ましく、0.2 ~3 µmがより好ましい。

【0063】本発明に用いられる電荷発生材料として

16

は、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、インジコ顔料、多 環キノン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、アズ レニウム塩顔料、ビリリウム染料、チオピリリウム染 料、スクアリリウム染料、シアニン染料、キサンテン色 素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチ リル色素、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリ コン、硫化カドミウム及び酸化亜鉛等が挙げられる。

[0064]電荷発生層用塗料に用いる溶剤は、使用す る樹脂や電荷発生材料の溶解性や分散安定性から選択さ 10 れるが、有機溶剤としては、アルコール類、スルホキシ ド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロ ゲン化炭化水素類または芳香族化合物等を用いることが できる。

【0065】電荷発生層は、前記の電荷発生材料を質量 比で0.3~4倍量の結着樹脂及び溶媒と共に、ホモジ ナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライ ターまたはロールミル等の方法で均一に分散し、塗布、 乾燥されて形成される。その厚みは、5μm以下が好ま しく、特には0.01~1μmの範囲が好ましい。

【0066】電荷輸送材料としては、ヒドラゾン系化合 物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾ ール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタ ン系化合物またはポリアリールアルカン系化合物等を用 いることができるが、これらに限定されるものではな

【0067】電荷輸送層は、一般的には前記の電荷輸送 材料と結着樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電 荷輸送材料と結着樹脂との混合割合は、質量比で2:1 ~1:2程度であることが好ましい。溶剤としては、ア ル及び酢酸エチル等のエステル類、トルエン及びキシレ ン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、クロロホル ム及び四塩化炭素等の塩素系炭化水素類等が用いられ

[0068]また、電荷輸送層を形成するのに用いられ る結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、 ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレ ート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンオキシド 樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂 40 及び不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好 ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、 ボリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合 体、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂が挙 げられる。電荷輸送層の膜厚は5~40μmが好まし く、特には10~30μmが好ましい。

【0069】また、電荷発生層あるいは電荷輸送層に は、酸化防止剤、紫外線吸収剤及び潤滑剤等の種々の添 加剤を含有させることができる。

[0070] これらの溶液を塗布する際には、例えば、 50 浸漬コーティング法、スプレーコーティング法及びスピ 17

ンナーコーティング法等のコーティング法を用いることができ、乾燥は10℃~200℃が好ましく、より好ましくは20℃~150℃の範囲の温度であり、好ましくは5分~5時間、より好ましくは10分~2時間の時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。

【0071】本発明においては、上記感光層上に、前記電荷注入層を塗布、硬化して形成する。また、逆に電荷輸送層の上に電荷発生層を塗布した後に前記電荷注入層を塗布、硬化してもよい。更に、電荷発生材料及び電荷輸送材料を同一の層に含有する単層感光層上に前記電荷 10注入層を塗布、硬化して形成してもよい。

【0072】本発明のプロセスカートリッジを具備する電子写真装置の概略構成の例を図6に示す。この装置は、電子写真感光体1の周囲に一次帯電部材2、露光手段5、現像手段6、転写手段7が配置されている。

【0073】まず、一次帯電部材2に電圧を印加し、感光体1の表面を帯電し、露光手段5によって原稿に対応した画像を感光体1表面に露光し、静電潜像を形成する。次に、現像手段6中のトナーを現像部位aにおいて感光体1に付着させることにより、感光体1上の静電潜像を現像(可視像化)する。更に、感光体1上に形成されたトナー像を供給された紙等の転写材P上に転写手段7によって転写し、転写材に転写されずに感光体1上に残った残トナーをクリーナー等で回収する。近年、クリーナーレスシステムも研究され、残トナーを直接、現像手段で回収することもできる。更に、前露光手段からの前露光により除電処理がされた後、繰り返し画像形成に使用される。なお、前露光手段は必ずしも必要ではない。

【0074】転写材Pに転写されたトナー像は、定着手 30段8によって転写材P上に定着される。

【0075】図6に示す画像形成装置において、露光手段5の光源はハロゲン光、蛍光灯、レーザー光、LED等を用いることができる。また、必要に応じて他の補助プロセスを加えてもよい。

【0076】本発明においては、上述の感光体1、一次帯電部材2、現像手段6及びクリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電部材2、現像手段6及びクリーニング手段の少なくとも一つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のレール10等の案内手段を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ9とすることができる。

【0077】また、露光光上は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる、あるいは、信号化された原稿を、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射さ 50

れる光である。

【0078】なお、図6中、6aは回転現像スリーブ、6bはマグネットロール、S1~S3は電源を示す。【0079】図6及び7に示される本発明の帯電手段は、導電性弾性ローラー2(以降、帯電ローラーと称する)、帯電促進を目的とした導電性粒子3(以降、帯電粒子ともいう)及び帯電粒子供給手段である規制部材4を有する。帯電ローラーと感光体1の接触部分nには、帯電粒子3が塗布された状態で感光体1の帯電が行われる。これにより、帯電ローラー2は感光体1と速度差をもって接触できると同時に、帯電粒子3を介して非常に密に感光体1に電荷を直接注入できる。従って、本発明においては従来のローラー帯電では得られなかった高い帯電効率を得られ、帯電ローラーに印加した電位とほぼ同等の電位を感光体に与えることができる。

【0080】次に、本発明に用いられる帯電手段の主たる構成部材について述べる。

【0081】<帯電ローラー>帯電ローラー2は、芯金 2 a 上にゴムあるいは発泡体の中抵抗層2 b を形成する てとにより作製される。中抵抗層2bは、樹脂(例えば 20 ウレタン)、導電性粒子(例えばカーボンブラック)。 硫化剤及び発泡剤等により処方され、芯金2a上にロー ラー状に形成した。その後、必要に応じて表面を研磨し て直径12mm、長手長さ250mmの弾性導電ローラ -2を作製した。本実施例のローラー抵抗を測定したと とろ100kΩであった。ローラー2の芯金に総圧1k gの荷重がかかるようφ30mmのアルミニウムドラム に圧着した状態で、芯金2aとアルミニウムドラムに1 00 Vを印加し、計測した。ととで、弾性ローラー2は 電極として機能することが重要である。つまり、弾性を 持たせ十分な接触状態を得ると同時に、移動する感光体 1を帯電するに十分低い抵抗を有する必要がある。一方 では、感光体1 にピンホール等の欠陥部位が存在した場 合に電圧のリークを防止する必要がある。感光体1とし て有機系感光体を用いた場合、十分な帯電性と耐リーク 性を得るには10'~10'Ωの抵抗が好ましい。

【0082】帯電ローラーの硬度は、硬度が低過ぎると形状安定しないために接触性が悪くなり、高過ぎると十分な接触面積を確保できないだけでなく、感光体表面へのミクロな接触性が悪くなるので、アスカーC硬度で25度~50度が好ましい範囲である。

【0083】帯電ローラーの材質としては、弾性発泡体に限定するものではなく、弾性体の材料として、EPDM、ウレタン、NBR、シリコーンゴムやIR等に抵抗調整のためにカーボンブラックや金属酸化物等の導電性物質を分散したゴム剤や、またこれらを発泡させたものが挙げられる。また、特に導電性物質を分散せずに、イオン導電性の材料を用いて抵抗調整をすることも可能である。

0 【0084】帯電部材は、帯電ローラーに限定されるも

のではなく、パイル1本1本が弾性を持つファーブラシ 等の弾性体も使用可能である。ととでファーブラシロー ラは、抵抗調整された繊維(ユニチカ製Rec等)を植 え密度155本/mm³、繊維長3mmでパイル上に形 成し、その後そのパイルをφ6mmの芯金に巻き固定 し、ローラー状に成形したものである。

[0085] <帯電粒子>本実施例では、比抵抗が10 6Ω·cm、平均粒径3μmの導電性酸化亜鉛粒子3を用いた。

【0086】粒子の材料としては、他の金属酸化物等の 導電性無機粒子や有機物との混合物等の各種導電性粒子 が使用可能である。粒子の抵抗は、粒子を介した電荷の 授受を行うために、10¹⁰ Ω·c m以下であることが好 ましい。抵抗は、錠剤法により測定し正規化して求め た。具体的には、底面積2.26 cm²の円筒内に、お よそ0.5 gの粉体試料を入れ上下電極に15 k gの加 圧を行うと同時に100Vの電圧を印加し、抵抗値を計 測後、正規化して比抵抗を算出した。

【0087】また、粒径は、10nm~10μmである。10nmに満たないと、粒子を安定して得られない。逆に、10μmを超えると、帯電部材が電子写真感光体に十分密に電荷を注入することができないため、良好な帯電均一性を得ることができない。粒径の測定には、光学あるいは電子顕微鏡による観察から、100個以上抽出し、水平方向最大弦長をもって体積粒度分布を算出しその50%平均粒径をもって決定した。なお、本発明においては、粒子が凝集体として構成されている場合の粒径は、凝集体としての平均粒径として定義した。【0088】図8も本発明の電子写真装置の概略構成を示す図であるが、トナーリサイクルプロセス(クリーナーレスシステム)を採用している。以下に、図6に示さ

【0089】<電子写真装置の全体的概略構成>この電子写真装置は、独立した帯電粒子供給器は備えていない。帯電粒子は現像剤に添加して蓄積され、トナーの現像と共に感光体1を介して帯電ローラー2に供給される。

れる電子写真装置と異なる点について述べる。

【0090】60は現像手段である。感光体1上の静電 潜像は、この現像装置60により現像部位aにてトナー 画像として現像される。現像装置60内には現像剤tに 40 導電粒子mを添加した混合剤tmが備えられている。

【0091】本実施例の電子写真装置は、トナーリサイクルプロセスを採用しており、画像転写後の感光体1上に残留した転写残トナーは専用のクリーナー(クリーニング装置)で除去されることなく、感光体1とその接触部分nでカウンター方向に回転する帯電ローラー2に一時的に回収され、ローラー外周を周回するにつれて、反転したトナー電荷が正規化され順次感光体1上に吐き出されて現像部位aに至り、現像手段60において現像同時クリーニングにて回収、再利用される。

【0092】<帯電ローラー>帯電粒子供給器を配していないことを除けば、上記の構成に準ずる。

[0093] <現像手段>現像手段60は、現像剤 t として一成分磁性トナー(ネガトナー)を用いた反転現像器である。現像装置内には、現像剤(トナー) t と帯電粒子mの混合剤 t mを備えている。

【0094】60aはマグネットロール60bを内包させた、現像剤担持搬送部材としての非磁性回転現像スリーブであり、現像容器60e内に備える現像前混合剤tm内のトナーtは、回転現像スリーブ60a上を搬送される過程において、規制ブレード60cで層厚規制及び電荷付与を受ける。60dは、容器内のトナーの循環を行い順次スリーブ周辺にトナーを搬送する攪拌部材である。

【0095】回転現像スリーブ60aにコートされたトナーtはスリーブ60aの回転により、感光体1とスリーブ60aの対向部である現像部位(現像領域部)aに搬送される。また、スリーブ60aには現像バイアス印加電源S5より現像バイアス電圧が印加される。

【0096】本実施例において、現像バイアス電圧はD C電圧とAC電圧の重畳電圧とした。これにより、感光 体1上の静電潜像がトナーtにより反転現像される。

【0097】<トナー>現像剤である―成分磁性トナー t は、結着樹脂、磁性体粒子及び電荷制御剤を混合し混 練、粉砕、分級の各行程を経て作製し、更に、帯電粒子 mや流動化剤等を外添剤として添加して作製されたもの である。トナーの平均粒径(D4)は7μmであった。 【0098】 <帯電粒子担持量、被覆率>本実施形態に おいてはトナーリサイクル構成であるため、トナーが帯 30 電ローラー表面を汚染し易い。トナーは摩擦帯電による 電荷を表面に保持する必要があるため、10¹³ Ω·c m以上の抵抗を有する。従って、帯電ローラーがトナー により汚染されると、帯電ローラー上に担持している帯 電粒子の抵抗が増加し、帯電性能が低下する。たとえ、 帯電粒子の抵抗が低くとも、トナーの混入により担持し ている粉体の抵抗は上昇し、帯電性に障害を生じる。従 って、帯電粒子の担持量は0.1~100mg/cm² であることが好ましく、特には0.1~10mg/cm 2 であることが好ましい。本実施例においては、5mg /cm²とした。しかしながら、その成分に多くのトナ ーが含まれていることがあると、当然に帯電性能は低下 する。との場合、担持粒子の抵抗が上昇しその状況を捉 えることができる。つまり、実使用状態において、帯電 ローラーに担持している粒子(トナーや紙粉等の混入物 も含む)の抵抗は、10⁻¹~10¹¹Ω·cmであること が好ましく、特には10⁻¹~10¹⁰Ω·cmであること が好ましい。抵抗の測定方法は、前記と同様である。

[0099] 更に、帯電粒子の帯電における実効的な存在量を把握するために、帯電粒子の被覆率を調整すると とが更に重要となる。帯電粒子は、白色であるため磁性

トナー黒色と区別可能である。顕微鏡における観察にお いて白色を呈している領域を面積率として求める。被覆 率が0.1以下の場合は、帯電ローラーの周速度を高め ても帯電性能としては不十分であることから帯電粒子の 被覆率を0.2~1の範囲に保つことが好ましい。本実 施例においては、0.6とした。

【0100】また、担持量の調節は、基本的には帯電粉 子の現像剤への添加量の調整により行うことができる。 また、必要に応じて、帯電ローラーの外周の一部に弾性 ブレードを当接することにより調整を行うこともでき る。部材を当接することで、トナーの摩擦帯電極性を正 規化する効果があり、帯電ローラーに担持されている粒 子量を調整することが可能となるからである。

【0101】帯電粒子の供給手段が、現像手段であるよ うなシステムにおいては、帯電粒子が紙等の被記録体に 転写される量が少ない方がより好ましく、感光体上に残 留する量が多い方がより好ましい。また、帯電粒子は、 ポジ性に帯電している方が好ましい。反転現像系におい ては、感光体の明電位部に現像剤が転移し、暗電位部に 該帯電粒子が転移し、転写プロセスにおいて、現像剤の みが転写材に転写され、帯電粒子が感光体上に残留し、 帯電ローラーに供給され、帯電が安定することになるか らである。

[0102]

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を更に詳細に 説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の 実施例によって制限されるものではない。なお、実施例 中の「部」は質量部を示す。

【0103】(実施例1~3) φ30mm×260. 5 mmのアルミニウムシリンダーを支持体として、この上 30 にポリアミド樹脂(商品名:アミランCM8000、東 レ製)の5質量%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、膜 厚が0.5μmの下引き層を設けた。

【0104】次に、下記式で示され、CuKa特性X線 回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0$, 2) の9, 0. * 、14.2*、23.9* 及び27.1* に強いピー クを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料4部、 【外1】

化学(株)製)2部及びシクロヘキサノン80部を、 φ 1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で、4時間 ほど分散した。この分散液を前記下引き層上に塗布し、 膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0106】次いで、下記式で示される化合物10部

【0107】及びピスフェノール2型ポリカーボネート (商品名:2-200、三菱ガス化学(株)社製)10 部を、モノクロロベンゼン100部に溶解した。この溶 液を、前記電荷発生層上に塗布し、105℃で1時間を かけて熱風乾燥し、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成

【0108】次に、電荷注入層として、下記式で示され る化合物で表面処理した(処理量7%)アンチモンドー プ酸化スズ超微粒子20部、

【外3】

【0109】メチルハイドロジェンシリコーンオイル (商品名: KF99、信越シリコーン(株)製)で表面 処理した(処理量20%)アンチモンドーブ酸化スズ微 粒子30部、エタノール150部を、サンドミルにて、 66時間かけて分散を行い、更に、ポリテトラフルオロ エチレン微粒子(平均粒径0.18μm)20部を加え て2時間分散を行った。その後、レゾール型熱硬化型フ ェノール樹脂(商品名:PL-4804;アミン化合物 触媒、群栄化学工業(株)製:GPCによるポリスチレ ン換算平均分子量約800)を樹脂成分として30部を 溶解し、調合液とした。

【0110】との調合液を用いて、先の電荷輸送層上に 40 浸漬塗布法により、複数の厚さの膜を形成し、145℃ の温度で1時間熱風乾燥して電荷注入層を得た。この 時、得られた電荷注入層の膜厚測定は、薄膜のため光の 干渉による瞬間マルチ測光システムMCPD-2000 (大塚電子(株)製)を用いて測定し、その膜厚は1μ m、 $2\mu m$ 、 $3\mu m$ 、 $4\mu m$ 、 $7\mu m$ 及び $10\mu m$ であ った。膜厚は、感光体の膜の断面をSEM等で直接観察 測定することもできる。また、電荷注入層調合液の分散 性は良好で、膜表面はムラのない均一な面であった。

【0111】弾性変形率We%の測定は、前述したフィ 【0105】ポリビニルブチラール樹脂BX-1(積水 50 ッシャー硬度計(H100VP-HCU)を用いて行っ た。弾性変形率We%は、四角錐で先端の対面角 136 のダイヤモンド圧子で荷重をかけて測定する膜に 1μ 加まで押し込み、荷重をかけた状態での押し込み深さを電気的に検出して読みとる。弾性変形率We%は、前述の通りに図 3 に示すように、弾性変形の仕事量We (n J) と塑性変形の仕事量Wr (n J) より、前記式 (15) を用いて得られる。測定は、同一サンプルで任意の 10 箇所で行い、最大値と最小値を除く 8 点の平均で求めた。

23

【0112】電荷注入層上からの弾性変形率 {We(OCL)}の測定は、電子写真感光体の電荷注入層上から直接測定し、感光層の弾性変形率 {We(CTL)}の測定は、電荷注入層を取り除いた後の感光層上で測定した

[0113]電荷注入層を取り除く方法としては、キャノン(株)製ドラム研磨装置にてラッピングテープ(C2000:富士写真フィルム(株)製)を用いて行ったが、これに限定されるものではない。しかしながら、感光層の硬度測定は、なるべく電荷注入層を研磨し過ぎて感光層まで研磨しないように膜厚を順次測定しながら、または表面を観察しながら、電荷注入層が全てなくなるところで測定する。

【0114】しかしながら、感光層の残膜厚が10μm以上ある時は、ほぼ同じ値が得られるととは確認されているので、感光層を多少研磨し過ぎても、感光層の残膜厚が10μm以上ある場合は、ほぼ同じ値が得られるが、できるだけ電荷注入層がなくなり、感光層ができるだけ研磨しないような状態で測定するのが好ましい。

【0116】評価として、32 C/86 R Hの環境下において、10000 枚の耐久後に目視による画像評価を行った。フィッシャー硬度計による弾性変形率の測定は、電荷注入層の膜厚 1μ m、 2μ m、 3μ m、 4μ m、 7μ m及び 10μ mのもので行ったが、画像評価等の実機評価は、電荷注入層の膜厚が 1μ m(実施例1)、 3μ m(実施例2)及び 7μ m(実施例3)のものを用いた。

【0117】弾性変形率、初期電位Vd(V)及び耐久後の画像評価の結果は表4に示す。

【0118】<評価装置1>作製した電子写真感光体を、ヒューレットバッカード社製プリンター(レーザージェット4000)を以下のように改造した電子写真装置に装着して評価した。

【0119】まず、電子写真感光体の帯電部分について、帯電ローラーは芯金上にゴムの中抵抗層を形成するととにより作製した。ここで、中抵抗層はウレタン樹脂、導電性粒子(カーボンブラック)、硫化剤及び発泡 50

剤等により処方され、芯金の上にローラー状に成形した後、表面を研磨して直径12mm、長手長さ250mmの弾性導電ローラーを作製した。このローラーの抵抗を測定したところ100kΩであった。ローラーの芯金に総圧1kgの荷重がかかるように電子写真感光体に圧着した状態で、芯金と導電性支持体に100Vを印加することで計測した。

【0120】本実施例では、帯電粒子として、比抵抗が 10°Ω·cm、平均粒径3μmの導電性酸化亜鉛粒子を 10 用いた。

【0121】また、帯電粒子をローラーと感光体の接触部分に均一に供給するために、帯電粒子塗布手段を設けた。供給手段としては規制ブレードを帯電ローラーに当接させ、帯電ローラーと規制ブレードの間に帯電粒子を保持する構成をとる。そして一定量の帯電粒子が帯電ローラーに塗布される。

【0122】本実施例では、帯電ローラーを電子写真感光体に対して速度差を持って回転させている。本電子写真感光体は直径30mmのドラム状であり、周速が約110mm/secの一定速度で回転する。帯電ローラーはローラー表面が感光体との接触部分で互いに逆方向に等速度で移動するよう約150rpmで駆動し、そのローラー芯金に印加電圧としてDC電圧-620Vを印加した。

[0123] これにより、感光体表面は印加電圧とほぼ 等しい電位に帯電される。本実施例において帯電は、ローラーと電子写真感光体の接触部分に存在する帯電粒子 が電子写真感光体表面を隙間無く摺擦することで注入帯 電が行われるものである。また、クリーニング手段を取り外した。

【0124】(実施例4及び5)実施例2において、電荷注入層に用いるレゾール型フェノール樹脂をPL-4804からBKS-316(アミン化合物触媒、昭和高分子(株)製)及びPL-4804のGPCによる分子量を約3000に上げたものに代えた以外は、実施例2と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

[0125] (実施例6~8) 実施例5において、添加する樹脂成分を50部、100部及び150部に代えた 以外は、実施例5と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

[0126] (実施例9) 実施例4 において、樹脂の添加量を15部にした以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4 に示す。

[0127] (実施例10~12) 実施例6~8において、電荷輸送層の結着樹脂のポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量20000) を粘度平均分子量100000のものに代えた以外は、実施例6~8と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0128】(実施例13)実施例9において、電荷輸

(14)

26

送層の結着樹脂のポリカーボネート樹脂(粘度平均分子 重20000)を粘度平均分子量100000のものに 代えた以外は、実施例9と同様にして電子写真感光体を 作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0129】(比較例1~3)実施例1~3において、電荷注入層に用いるフェノール樹脂を下記式で示されるアクリル樹脂100部に代え、光重合開始剤として2-メチルチオキサンソン6部を溶解して調合液を作製し、前記感光層上に浸漬塗布法により膜を形成し、高圧水銀灯にて800mW/cm²の光強度で30秒間光硬化を行い、その後120℃で100分間熱風乾燥し、電荷注入層を作製した以外は、実施例1~3と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。【0130】

[外4]

$$H_1C = CHCOOH_2C$$
 CH_3
 $CH_2OCOCH = CH_2$

【0131】(比較例4)実施例2において、電荷注入層に用いる導電性粒子及びポリテトラフルオロエチレン粒子を含有せず、フェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン(KF-50500CS:信越シリコーン(株)製)に代え、樹脂のみで電荷注入層とした以外は、実施例2と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0132】(比較例5)実施例10において、電荷注入層に用いるフェノール樹脂を比較例1で用いたアクリル樹脂100部に代え、光重合開始剤として2-メチルチオキサンソン6部を溶解して調合液を作製し、前記感光層上に浸漬塗布法により膜を形成し、高圧水銀灯にて800mW/cm²の光強度で30秒間光硬化を行い、その後120℃で100分熱風乾燥し、電荷注入層を作製した以外は、実施例10~12と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0133】(比較例6)実施例10において、電荷注入層に用いる導電性粒子及びポリテトラフルオロエチレン粒子を含有せず、フェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン(KF-50500CS:信越シリコーン(株)製)に代え、樹脂のみで電荷注入層とした以外は、実施例10と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0134】(実施例14~16)実施例1~3において、電子写真装置を図8に示すような注入帯電方式、トナーリサイクルプロセス(クリーナーレスシステム)に代えた以外は、実施例1~3と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0135】(実施例17及び18)実施例15において、PL-4804のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量を約3000に上げ、樹脂の添加量を100

部及び150部に代えた以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0136】(実施例19)実施例15において、樹脂をBKS-316(アミン化合物触媒、昭和高分子(株)製)に代え、樹脂の添加量を15部に代えた以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0137】(比較例7~9)実施例14~16において、電荷注入層に用いるフェノール樹脂を前記構造式(5)で示されるアクリル樹脂100部に代え、光重合開始剤として2−メチルチオキサンソン6部を溶解して調合液を作製し、前記前記感光層上に浸漬塗布法により膜を形成し、高圧水銀灯にて800mW/cm³の光強度で30秒間光硬化を行い、その後120℃で100分間熱風乾燥し、電荷注入層を作製した以外は、実施例14~16と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0138】(比較例10)実施例15において、電荷注入層に用いる導電性粒子及びポリテトラフルオロエチレン粒子を含有せず、フェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン(KF-50500CS:信越シリコーン(株)製)に代え、樹脂のみで電荷注入層とした以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表4に示す。

【0139】(実施例20)実施例2において、一次帯電器に印加する電圧をDC電圧-620VにAC電圧のビーク間電圧Vppを200V重畳した以外は、実施例2と同様にして電子写真感光体を評価した。結果を表4に示す。

【0140】(比較例11)実施例2において、評価装置1をヒューレットパッカード社製プリンター(レーザージェット4000)の一次帯電部材に印加する電圧をDC電圧のみを-620V印加するように改造し、かつクリーニング手段を取り外しただけの電子写真装置に代えた以外は、実施例2と同様にして電子写真感光体を評価した。結果を表4に示す。

[0141] (比較例12) 実施例2 において、評価装置1をヒューレットバッカード社製ブリンター(レーザージェット4000)の一次帯電部材に印加する電圧をDC電圧-620VにAC電圧のピーク間電圧Vppを200V重畳して印加するように改造し、かつクリーニング手段を取り外しただけの電子写真装置に代えた以外は、実施例2と同様にして電子写真感光体を評価した。結果を表4に示す。

【0142】(実施例21)実施例2において、電荷注入層に用いるレゾール型フェノール樹脂をPL-4804からプライオーフェンJ325(アンモニア触媒、大日本インキ化学工業(株)製、固形分70%)に代えた以外は、実施例2と同様にして電子写真感光体を作成

し、評価した。なお、電荷注入層の膜厚が10μmのものはベナードセルが発生し、また、調合液は3日でゲル化した。結果を表4に示す。

27

[0143] (比較例13) 実施例1 において、電荷注入層を下記のようにして形成した以外は、実施例2と同様にして電子写真感光体を評価した。結果を表4に示す。

【0144】Ta₂Osドーブ酸化スズ粒子100部、レゾール型フェノール樹脂(プライオーフェンJ325、アンモニア触媒、大日本インキ化学工業(株)製、固形分70%)90部及びメチルイソブチルケトン300部を混合してサンドミルにて72時間分散した。この溶液を電荷輸送層上にスプレー塗布し、140℃で30*

* 分間加熱することによって、膜厚4 μmの電荷注入層を 形成した。

[0145] 得られた感光体は、本発明が規定する物性を満足しなかったが、その理由としては、実施例21と比較して、固形分濃度が小さいこと、沸点が高い溶剤を用いていること、硬化温度が低いこと、硬化時間が短いことが挙げられる。

[0146]また、電荷注入層の膜厚が 7μ m及び 10μ mのものはベナードセルが発生し、調合液は5日でゲ 10 ル化した。

[0147]

【表4】

「	, U 3E.		= + 0 (
	電荷注入層膜厚				i				
	1 th n	2µm	3 µ n	4 LL n	7μ.	10 µ m	Ì		
Ve(CTL)=42Φ						67.7		į	ĺ
ときの	49.6	55.5	60.1	63.4	67.7	07.7	式(1)を		
式(1)の上限値	+						満足する	初期電位	耐久後画像
Ve(CTL)=420		40.0	20 0	39.2	37	34.9	/しない	A9 (A)	
ときの	41.3	40.6	39.9	39.2	3'	34.3	, , ,		
式(1)の下限値									
¥e(CTL)=420	45.9	49.4	52.3	54.8	59.2	59.2			
ときの 式(2)の上限値	40.8								
								-610	良好
実施例1	43.2	45-4	47.2	48.8	50.1	50-1	する	-610	良好
実施例2	43.2							-610	良好
実施例3			10.0	-10 0	49.5	49.6	する	-610	良好
実施例4	42.2	44.1	46.3	47.2			する	-610	良好
実施例5	43.6	45.7	47.6	48.7	50.4	50.4	する	-600	良好
実施例6	45.2	47.3	49.5	52.3	56.4	56.4		-590	良好
実施例?	45.9	49.4	52.3	54.8	59.2	59.2	する		若干カブリ発生
実施例8	49.6	55.5	60.1	63.4	67.7	87.7	する	-580	カーカフリ共3 良好
実施例8	41.3	40.6	39.9	39.2	37.0	37.0	する	-615	
実施例10	48.3	48.4	50.8	53.4	57.5	57.5	する	-600	良好
実施例11	47.0	50.5	53.4	55.9	80.3	80.3	する	-590	良好
実施例12	50.7	56.6	61.2	84.5	68.8	58-8	する	-580	著千カブリ発生
実施例13	42.4	41.7	41.0	40.3	38.1	38-1	する	-615	良好
実施例14				48.6	50.1	50-1	する	-610	良好
実施例15	43.2	45.4					する	-610	良好
実施例16	1						する	-610	良好
実施例17	45.9	48.4	52.3	54.8	59.2	59-2	する	-600	負好
実施例18	49.8	55.5	80.1	63.4	87.7	87.7	する	-590	若干カブリ発生
実施例19	41.3	40.8	39.9	39.2	37.0	37-0	する	-815	良好
	43.2	45.4	47.2	48.6	50.1	50-1	する	-610	良好
実施例20	41.8	41.0	40.6	39.2	37.4	36.5	する	-610	良好
実施例21	41.0	41.0	40.0	08.2	- 01.1	1000	しない	-610	カブリ発生
比較例1	٠, ,	E 0 E	81.5	84.2	88.5	88.5	しない	-610	カブリ発生
比較例2	51.1	58.5	01.5	04.2	108.5	00.0	しない	-610	カブリ発生
比較例3	1	10.6		20.1	36.5	36.5	しない	-550	スジ発生
比較例4	40.8	40.3	39.2	38.1		89.4	しない	-600	カブリ発生
比較例5	52.2	57.6	82.8	8.5 . 3	89.4		しない	-550	スジ発生
比較例8	41.9	41.4	40.3	39.2	37.6	37.6		-610	カブリ発生
比較例7]	56.5	61.5			00 -	しない		カブリ発生
比較例8	51.1			64.2	68.5	68.5	しない	-610	
比較例9	<u></u>			ļ	_	1	しない	-810	カブリ発生
比較例10	40.8	40.3	39.2	38.1	63.5	36-5		-550	スジ発生
比較例11	42.0	40.0 45.4	47.2 48.6	48.6	50.1	50-1	する	-150	画像にならず
比較例12	43.2	45.4	47.2	10.0	30.1		30	-200	画像にならず
比較例13	40.9	40.1	38.9	37.8	36.0	35.0	しない	-600	スジ発生

実施例10~13、比較例5及び8の#e(CJL)は43.1なので、式(1)の上、下限値はそれぞれ+1.1になる。

30

[0148]

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、傷の発生に対して優れた耐久性を有し、高湿下における耐久後も、この帯電システム特有のカブリもなく、高品位の画質を安定に保つことのできる電子写真装置及びプロセスカートリッジを提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】帯電部材にDC電圧のみを印加した時の電子写真感光体の表面電位における、放電帯電と注入帯電の違いを示す図である。

【図2】帯電部材にDC電圧にAC電圧を重畳した電圧 を印加した時の電子写真感光体の表面電位における、放 電帯電と注入帯電の違いを示す図である。

【図3】フィッシャー硬度計による測定チャートの例で*

*ある。

【図4】電荷注入層上から測定した弾性変形率We(OCL)(%)である{ただし、電荷注入層の膜厚が0の位置は、電荷輸送層上で測定した弾性変形率We(CTL)(%)}。

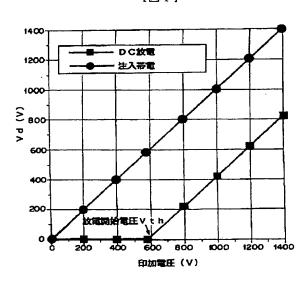
[図5]本発明の電子写真感光体の層構成を示す図である。

【図6】実施例1における本発明の電子写真装置の概略 構成を示す図である。

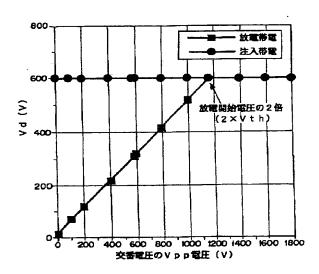
0 【図7】実施例1における本発明の電子写真装置の導電性粒子供給手段を詳細に示す図である。

【図8】実施例14における本発明の電子写真装置の概略構成を示す図である。

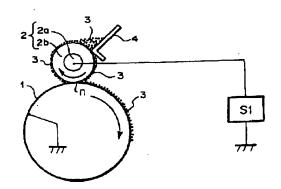
【図1】

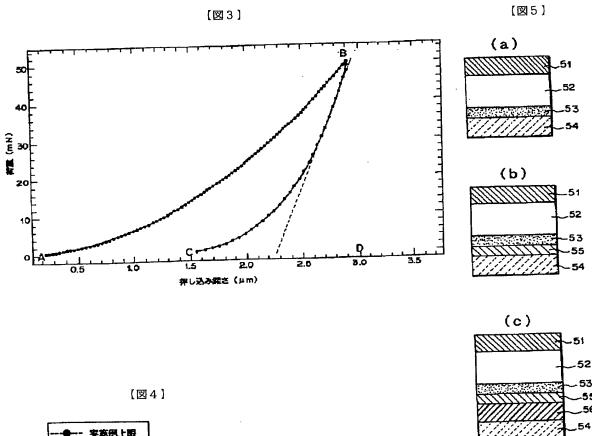


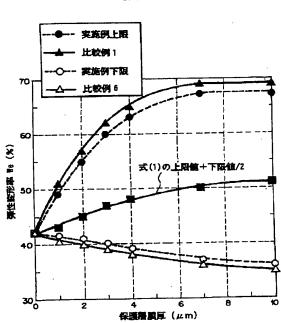
【図2】



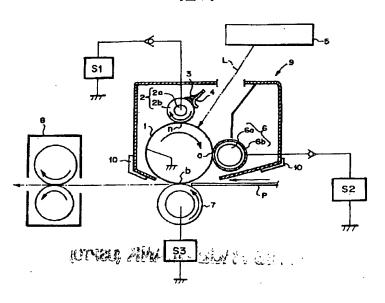
[図7]



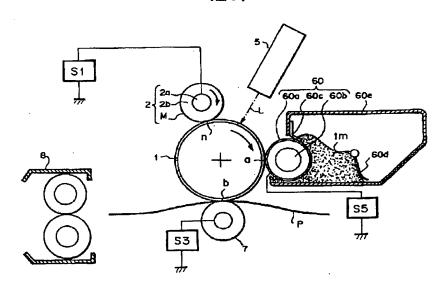




【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 中田 浩一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72)発明者 田中 大介

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)